

TITLE: Lubricant for friction clutch - contg.
 poly-cyclohexyl-alkane and squalane, polyolefin oil,
 ester! oil, mineral oil and polyglycol ether oil

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON OIL KK[NIOC]

PRIORITY-DATA: 1987JP-0311432 (December 9, 1987) , 1987JP-0309223
 (December 7,
 1987) , 1987JP-0309224 (December 7, 1987) , 1987JP-0309225 (December 7, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 3841609 A	June 15, 1989	N/A	011	N/A
GB 2224287 A	May 2, 1990	N/A	000	N/A
GB 2224287 B	March 27, 1991	N/A	000	N/A
JP 01149895 A	June 12, 1989	N/A	000	N/A
JP 01149896 A	June 12, 1989	N/A	000	N/A
JP 01149898 A	June 12, 1989	N/A	000	N/A
JP 01152194 A	June 14, 1989	N/A	000	N/A
JP 93087115 B	December 15, 1993	N/A	006	C10M 111/02
JP 93087116 B	December 15, 1993	N/A	005	C10M 111/02
JP 93087117 B	December 15, 1993	N/A	006	C10M 111/04
JP 93087118 B	December 15, 1993	N/A	007	C10M 111/04

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 01149895A	N/A	1987JP-0309224	December 7, 1987
JP 01149896A	N/A	1987JP-0309225	December 7, 1987
JP 01149898A	N/A	1987JP-0309223	December 7, 1987
JP 01152194A	N/A	1987JP-0311432	December 9, 1987
JP 93087115B	N/A	1987JP-0309224	December 7, 1987
JP 93087115B	Based on	JP 1149895	N/A
JP 93087116B	N/A	1987JP-0309225	December 7, 1987
JP 93087116B	Based on	JP 1149896	N/A
JP 93087117B	N/A	1987JP-0309223	December 7, 1987
JP 93087117B	Based on	JP 1149898	N/A
JP 93087118B	N/A	1987JP-0311432	December 9, 1987
JP 93087118B	Based on	JP 1152194	N/A

INT-CL (IPC): C10M105/04, C10M107/32 , C10M111/02 , C10M111/04 ,
 C10M115/02 , C10M127/02 , C10N020:02 , C10N030/00 , C10N030:02 ,
 C10N030:08 , C10N040/04 , C10N040:04 , C10M105:04 , C10M105:36 ,

C10M105:38 , C10M111/02 , C10M101:02 , C10M105:04 , C10M111/02 ,
C10M105:04 , C10M107:06 , C10M107:08 , C10M107:10 , C10M111/04 ,
C10M105:04 , C10M107:32 , C10M107:34 , C10M107:50 , C10M111/04

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3841609A

BASIC-ABSTRACT:

A lubricant for a friction clutch contains (I) 20-80 wt.% of (a) squalane and/or polyolefin oil, where the polyolefin oil has mol. wt 100-500 and is obtd. by (co=polymerisation of 3-12C olefins, 8b) a diester and/or polyol ester oil, (c) mineral oil, and/or (d) polyglycol ether coils, polyphenyl ether oils and/or polysiloxane oils, where (a)-(d) have kinematic viscosity 2-40 square mm/s at 40 deg.C, and (II) 80-20% of a polycyclohexylalkane of formula (i) In (i) R1 = H when R2 = Me; and R1 = Me when R2 = H; n = 0 or 1.

ADVANTAGE - Traction efficiency and viscosity stability are excellent, and loss by evapn. at high temps. is low.

ABSTRACTED-PUB-NO: GB 2224287B

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

A lubricant compsn. for use in traction drives, which comprises: (I) 20-80% by wt. of at least one of the following components: (a) a squalane and/or polyolefin oil the polyolefin oil being derived by homopolymerising or copolymerising olefins of 3-12 carbon atoms having an average molecular wt. of 100-500; (b) a diester and/or polyol ester oil; (c) a mineral oil; and (d) a polyglycol, polyphenyl ether or polysiloxane oil or mixtures thereof, each of the components (a) to (d) having a kinematic viscosity in the range of 2-40 cSt at 40 deg.C; and (II) 80-20% by wt. of a polycyclohexylalkane of the formula (II) where R1 and R2 each are a hydrogen atom or a methyl group, R1 being hydrogen when R2 is methyl and vice versa, and n is 0 or 1.

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3841609 A1

⑯ Aktenzeichen: P 38 41 609.3
⑯ Anmeldetag: 7. 12. 88
⑯ Offenlegungstag: 15. 6. 89

⑯ Int. Cl. 4:

C 10 M 115/02

// (C10M 115/02,
107:02,101:00,107:32,
107:50,105:32,105:04,
C10N 40:04)

Behörde/eigentum:

DE 3841609 A1

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

07.12.87 JP 62-309223 07.12.87 JP 62-309224
07.12.87 JP 62-309225 09.12.87 JP 62-311432

⑯ Anmelder:

Nippon Oil Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑯ Vertreter:

Jander, D., Dipl.-Ing.; Böning, M., Dr.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 1000 Berlin

⑯ Erfinder:

Ikemoto, Yuji, Yokohama, Kanagawa, JP; Kinoshita,
Hirotugu, Kawasaki, Kanagawa, JP; Murai,
Yoshikazu; Mochizuki, Kanji, Yokohama, Kanagawa,
JP; Kaiya, Atsushi, Kawasaki, Kanagawa, JP

⑯ Schmiermittel für Reibkupplungen

Die Erfindung bezieht sich auf ein Schmiermittel für Reibkupplungen. Dieses Schmiermittel ist dadurch gekennzeichnet, daß gewisse Öle mit einem gewissen Polycyclohexylalkan vermischt werden. Als Öl kommen in Frage: Squalan- oder Polyolefin-Öl, ein Diester-Öl oder Polyol-Ester-Öl, ein Mineral-Öl und ein Polyglycol, Polyphenyl-Äther- oder Polysiloxan-Öl. Auf diese Weise erhält man hervorragende Traktionskoeffizienten und Viskositätsstabilitäten.

DE 3841609 A1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Schmiermittel für Reibkupplungen od. dgl. Reibkupplungen oder Zugantriebsvorrichtungen z. B. vom Kugelkonus-, Konus-Ring-, Rad-Scheiben-, Ketten-Sieb-, Toroid-, Planetenroll-Typ arbeiten nach dem Prinzip der Kraftübertragung, bei der die rollende Reibung von Bedeutung ist. Es ist bekannt, einen Ölfilm zwischen den Kontaktflächen der beiden Teile vorzusehen, der hart wird, was den Rolleffekt verbessert. Das Schmieröl für diese Fälle muß daher einen hohen Traktionskoeffizienten, nämlich hohe Kraftübertragungseigenschaften, haben. Da solche Traktionsschmiermittel normalerweise sehr hohen Temperaturen unterliegen, müssen die Verdampfungsverluste gering sein. Außerdem muß eine entsprechende Viskosität gewährleistet sein, um eine Filmbildung bei hohen Temperaturen zu ermöglichen.

Traktionsflüssigkeiten sind z. B. durch die japanischen Patentschriften Nr. 46-338, 46-339, 47-7664, 48-29 715, 48-42 067, 48-42 068, 53-36 105, 58-12 319, 58-27 838, 60-1353, 60-1354, 60-19 951, 60-43 391 und 60-43 392 bekanntgeworden. Die meisten bekannten Traktionsflüssigkeiten sind jedoch ungeeignet, da ihre Herstellung sehr kompliziert ist und die Ausgangsprodukte nicht leicht erhältlich sind. Ein weiteres Problem besteht darin, daß die Flüssigkeiten einen zu kleinen Traktionskoeffizienten haben.

2,4-Dicylohexyl-2-Methylpentan, erwähnt in den Patenten 53-36 105 und 58-12 319, ist die einzige brauchbare Substanz in der erwähnten Hinsicht. Es liegt in der Form eines Fettes vor, das mit Viskositätsverzweigern gekoppelt ist. Diese Substanz hat zwar einen guten Traktionskoeffizienten, verdampft aber leicht und hat eine ungeeignete Viskosität bei hohen Temperaturen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Schmiermittel der erwähnten Art zu schaffen, die besser sind als die bekannten.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die im Anspruch 1 erwähnten Schmiermittel gelöst.

Wichtig hierbei sind die Polycyclohexylalkane und die Tatsache, daß mit diesen spezielle Öle verbunden sind.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittel haben einen ausgezeichneten Traktionskoeffizienten, gute Viskositäts-eigenschaften und geringe Verdampfungsverluste bei hohen Temperaturen.

Squalan ist eine farblose und transparente, geschmacklose und geruchslose, ölige Flüssigkeit vorzugsweise mit einer gesättigten Kohlenwasserstoffkette, z. B. ein 2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosan ($C_{30}H_{62}$). Bevorzugte Squalan-Öle sind solche, deren kinematische Viskosität zwischen 2 und 40 mm²/s bei 40°C liegt. Dieses Öl ist im allgemeinen aus zwei industriellen Quellen erhältlich. Die eine Quelle besteht darin, ein Squalenmaterial bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators zu hydrieren. Solche Materialien entstehen durch Reinigung von Fischölen, z. B. Haifischleberöl u. dgl., und von pflanzlichen Ölen, z. B. Olivenöl u. dgl. Die andere Quelle besteht in einer Hydrogenolyse eines Reaktionsproduktes von Geranyl-Aceton und 1,3-Butadien. Geranyl-Aceton ist synthetisch erhältlich aus Isopren als Ausgangsmaterial für die Synthese von Isophytol. 1,3-Butadien ist ein Nebenprodukt bei der Herstellung von Acetylen durch Cracken von Naturgas.

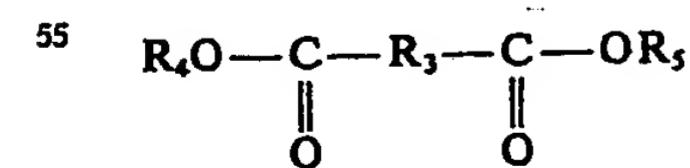
Bevorzugte Polyolefinöle ergeben sich bei einer Homo- oder Kopolymerisation von Olefinen mit 3–12 Kohlenstoffatomen und einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100–500 und einer kinematischen Viskosität zwischen 2 und 40 mm²/s bei 40°C. Geeignete Olefine sind z. B. Propylen, Buten, Iso-Butylen, Hexen, Octen, Decen, Dodecen und deren Komonomere.

Das Polyolefinöl kann im Wege einer bekannten Polymerisation geschaffen werden, insbesondere durch eine kationische Polymerisation, bei der Friedel-Craft-Katalysatoren, z. B. Aluminium-Chlorid, Aluminium-Chlorid-Aluminium-Bromid, Aluminium-Chlorid-Ester, Aluminium-Bromid, Aluminium-Bromid-Wasserstoffbromid, Magnesium-Chlorid, Bor-Fluorid, Boron-Fluorid-Alkohol u. dgl., und deren komplexe Verbindungen verwendet werden. Weiterhin ist bevorzugt eine Radikalpolymerisation unter Zuhilfenahme von Hitze und mit Peroxid-Katalysatoren und weiterhin eine Polymerisation unter Verwendung von Ziegler-Katalysatoren. Das Polyolefinöl sollte solcher Art sein, bei der die Doppelbindungen in üblicher Weise hydriert werden unter Verwendung eines Nickel- oder Nickel-Molydat-Katalysators.

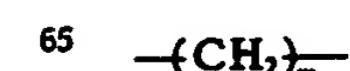
Die Squalan- und Polyolefin-Öle sollten beide vorzugsweise einen Gießpunkt haben, der kleiner ist als –30°C, vorzugsweise kleiner als –40°C. Diese Öle können alleine oder in Kombination unter Zugrundelegung geeigneter Mischungsverhältnisse verwendet werden.

Die Öle gemäß (b) sind Diester- und Polyol-Ester-Öle.

Geeignete Diester-Öle sind von folgender Art:

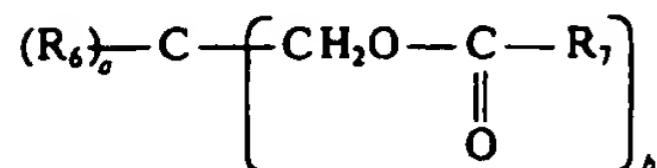


60 Die Werte für R_3 – R_5 ergeben sich aus Anspruch 4. Vorzugsweise weist R_3 4–10 Kohlenstoffatome auf, und R_4 und R_5 weisen vorzugsweise 8–13 Kohlenstoffatome auf. Für R_3 ist vorzugsweise vorgesehen eine Alkylengruppe gemäß der Formel



wobei m 4–10 ist.

Geeignete Diester-Öle ergeben sich aus Anspruch 5.
Ein bevorzugtes Polyolesteröl ist von der Art



5

Die Substituenten R_6 und R_7 ergeben sich aus Anspruch 6. Vorzugsweise ist R_6 eine Methyl- oder Äthylgruppe. R_7 ist vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 2–12 Kohlenstoffatomen.

Vorzugsweise wird das oder die Polyol-Ester durch Veresterung eines Polyols hergestellt, das ein tertiäres Kohlenstoffatom besitzt, das mit einem nächsten Esterglied verbunden ist, wobei das tertiäre Kohlenstoffatom das zweite Kohlenstoffatom von links in der oben erwähnten Formel ist, mit aliphatischen gerad- oder verzweigtkettigen Monocarboxylsäuren mit 3–13 Kohlenstoffatomen.

In Anspruch 7 sind einige Polyole erwähnt. Aliphatische Monocarboxylsäuren in gradkettiger Ausführung können durch Zersetzung von Ölen und Fetten erhalten werden, z. B. von Butan-Säure, Capron-Säure usw., siehe weitere Beispiele im Anspruch 7. Eine verzweigtkettige Fettsäure ist eine solche vom Neopentyl-Typ. Weiterhin kommen hinzu synthetische verzweigtkettige Fettsäuren und deren Kombinationen.

Die Diester- und Polyolester-Öle sollten eine kinematische Viskosität im Bereich von 2–40 mm²/s bei 40°C haben. Außerdem sollten sie einen Gießpunkt niedriger als –30°C, vorzugsweise niedriger als –40°C, haben. Beide Öle können gewünschtenfalls vermischt werden.

Die Öle gemäß (c) sind Mineralöle mit einer kinematischen Viskosität von 2–40 mm²/s bei 40°C und gewünschtenfalls einem Gießpunkt unter –30°C.

Die Mineralöle entstehen durch Fraktionierung roher Ölrückstände zum Zwecke der Reinigung. Zu diesem Zweck wird eine Vorrichtung verwendet, die die Kohlenwasserstoffe crackt und mittels eines Lösungsmittels raffiniert. Man erhält dann ein Öl mit verbesserter Viskosität. Durch die Raffinierung mit Lösungsmittel werden die polzyklischen, aromatischen Komponenten entfernt, und zwar in der Weise, daß mittels des Lösungsmittels eine Extraktion erfolgt. Als Lösungsmittel kommen in Frage Furfural, Phenol o. dgl. Durch die Crackung werden die aromatischen Komponenten zerlegt, wobei eine nukleare Hydrogenation abläuft. Der zuletzt erwähnte Apparat dient ferner dazu, Verunreinigungen, die in der Ölfraktion sind, zu entfernen. Andere geeignete Raffinierungsvorrichtungen weisen eine Wasserstoffbildung in der Endstufe auf, wobei die Ölfraktion mit Wasserstoffgas in Kontakt tritt. Dabei werden Verunreinigungen wie polare Komponenten u. dgl. entfernt. Ferner kommen Raffinierungsvorrichtungen in Frage, bei denen Schwefelsäure verwendet wird, um die Verunreinigungen zu zerstören. Das Entwachsen kann erfolgen mittels Benzol, Toluol, Aceton oder Benzol-Toluol-Methyläthylketone bei niedriger Temperatur. Auch ein katalytischer Entwachser, sogenannter Hydrierungsentrachser, kann verwendet werden, indem die Wachse in einer Wasserstoffatmosphäre zersetzt werden. Hierbei wird ein Katalysator vom Zeolit-Typ verwendet.

Typische Beispiele für Mineralöle sind reine Mineralöle der Naphthen- bzw. Paraffinklassen, die sich durch Raffinierung und Entwachsen von Naphthen-Rohöl, durch Raffinierung und Lösungsmittel-Entwachsen von paraffinem Rohöl und durch Raffinierung und katalytischer Entwachung von paraffinem Rohöl ergeben. Natürlich können die Öle auch zusätzlich gebleicht werden.

Die Öle gemäß (d) schließen Polyglycol-, Polyphenyl-Äther- und Polysiloxan-Öle ein.

Polyglycol-Öle sind von der Art:

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Für die Komponenten R gilt das, was sich aus Anspruch 9 ergibt. Vorzugsweise ist d 1–3 und vorzugsweise gilt für $c: c < d > 3$.

Die Kohlenwasserstoffgruppen sind gesättigt oder ungesättigt, gerad- oder verzweigktettig. Vorzugsweise kommen in Frage Alkylgruppen mit 1–15 Kohlenstoffatomen und entstanden aus aliphatischen monohydrierten Alkoholen mit 1–20 Kohlenstoffatomen. Insbesondere kommen in Frage die Gruppen, die in Anspruch 11 am Anfang erwähnt sind. Die in Anspruch 10 erwähnten Kohlenwasserstoffteile, die sich aus hydrierten bis hexahydrierten Alkoholen ergeben, sind vorzugsweise: Glycole, Glycerine, Trimethylolpropane, Pentaerythritole und Sorbitole.

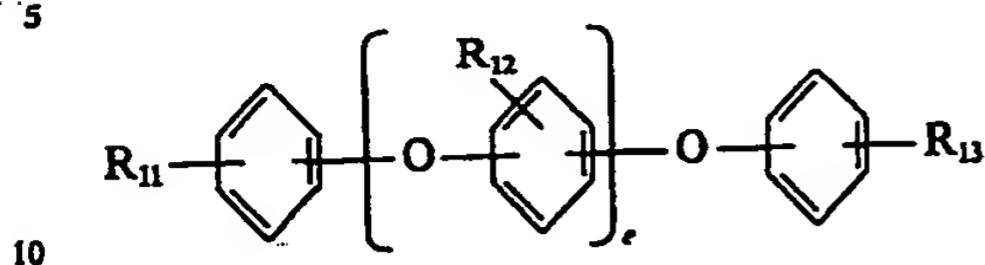
Weiterhin kommen in Frage substituierte oder unsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffgruppen mit 6–26 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise eine Alkylphenyl-Gruppe, entstanden aus einer Phenylgruppe und einer Alkylgruppe mit 1–16 Kohlenstoffatomen, nämlich Toluol, Äthylphenyl, Propylphenyl, Butylphenyl, Pentylphenyl, Hexylphenyl, Heptylphenyl, Octylphenyl, Nonylphenyl, Decylphenyl, Dodecylphenyl, Pentadecylphenyl, Hexadecylphenyl, und ähnliche Gruppen.

Acylgruppen sind typischerweise: Carboxylsäuren, insbesondere diejenigen, die sich aus gesättigten oder ungesättigten Monocarboxylsäuren mit 2–20 Kohlenstoffatomen ableiten. Monocarboxylsäuren sind z. B.: Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure, Laurinsäure, Stearinäure, Ölsäure u. dgl.

Alkylengruppen sind solche, die 2–8 Kohlenstoffatome haben. Sie können eine unterschiedliche Alkylengruppe haben, wobei die Zahl der Kohlenstoffe schwankt, die in einem Molekül gebunden sind. Geeignete Alkylen-

gruppen sind: Äthylen und Propylen. Geeignete Polyoxyalkylengruppen sind: Polyoxyäthylen, Polyoxypropylen und Polyoxyäthylen-Polyoxypropylen.
Polyphenyl-Äther-Öle sind von der Art:

5



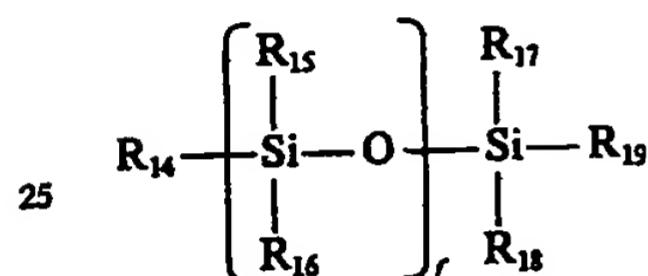
10

Die Komponenten R sind in Anspruch 12 angegeben. Vorzugsweise ist die Zahl der Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe 1–16. Weiterhin ist e vorzugsweise 0–1. Für die Werte R₁₁ bis R₁₃ kommen vorzugsweise die in Anspruch 13 erwähnten Gruppen in Frage. Weiterhin ist es zweckmäßig, wenn ein Polyphenyl-Äther verwendet wird, bei dem eine Phenylgruppe in der Metastellung mit dem Ätherglied verbunden ist. Solche Äther vom C-Äther-Typ sind ebenfalls zweckmäßig, bei denen die Ätherverbindung (–O–) teilweise oder ganz durch ein Thioätherglied (–S–) ersetzt ist.

15

Die hier in Frage kommenden Polysiloxanöle sind von folgender Art:

20



25

Die Gruppen R ergeben sich aus Anspruch 15. Vorzugsweise weist die Alkylgruppe 1–3 Kohlenstoffatome auf; vorzugsweise wird eine Phenylgruppe vorgeschlagen und vorzugsweise ist f zwischen 10 und 30. Für R₁₄–R₁₉ kommen in Frage: Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Phenyl, Toluyl, Xylyl, Äthylphenyl, Propylphenyl und ähnliche Gruppen.

30

Besonders bevorzugt von den Polysiloxanen sind Dimethylsilicone, bei denen R₁₄ bis R₁₉ alle Methylgruppen sind, und Phenylsilicone, bei denen R₁₄ bis R₁₉ Methyl- und Phenylgruppen sind. Fluorsilicone und Chlorsilicone sind ebenfalls geeignet, wobei Fluor und Chlor teilweise oder ganz substituiert sind durch die Wasserstoffatome, die in dem Alkyl-Phenyl oder Alkylphenyl sind, die mit den R₁₄ bis R₁₉ verbunden sind.

35

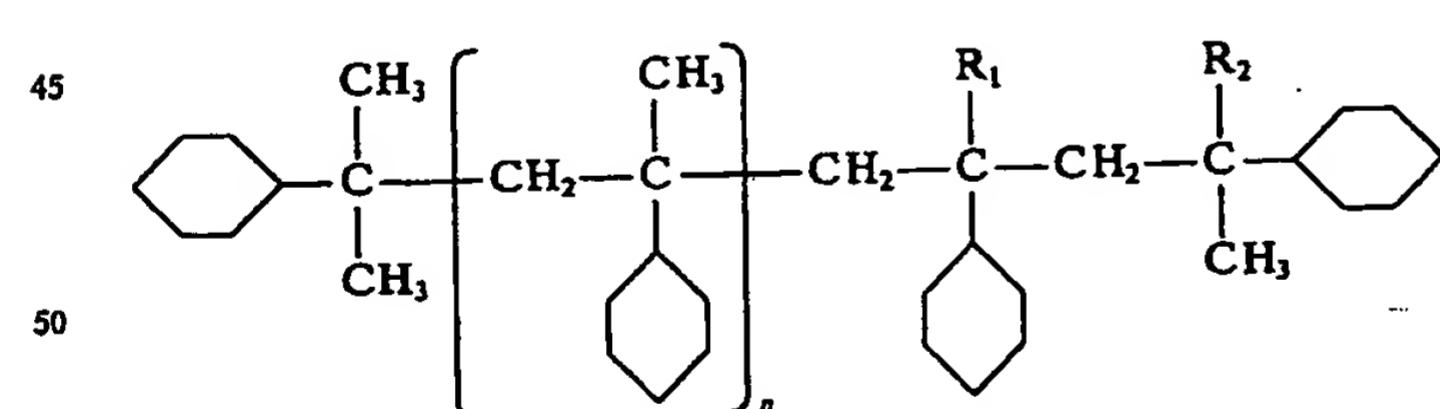
Die Polyglycol-, Polyphenyl-Äther- und Polysiloxan-Öle sollten eine kinematische Viskosität im Bereich von 2–40 mm²/s bei 40°C haben und sollten ferner einen Gießpunkt niedriger als –30°C, vorzugsweise niedriger als –40°C, haben. Zwei oder drei dieser Öle könnten gewünschtenfalls kombiniert werden.

40

Die Öle (a) bis (d) können allein oder in Kombination verwendet werden.

Polycyclohexylalkan gemäß der Komponente (II) wird representiert durch die Formel

45



50

R₁, R₂ und n sind in Anspruch 1 näher angegeben.
Die Komponente (II) kann beispielsweise durch Polymerisation eines α-Methylstyrols oder durch thermische Zerlegung eines Poly-α-Methylstyrols und anschließender Nuklearhydrierung des sich ergebenden Tri- oder Tetra-Phenylalkans erzeugt werden. Die Polymerisation kann durch Wärme in Anwesenheit eines festen Säurekatalysators, z. B. saurem Ton, aktivem Ton, Silizium-Aluminium, Montmorillonit, Silikagel od. dgl., und unter Verwendung eines Regulators, wie Wasser oder einer sauerstoffhaltigen Komponente, z. B. dihydrischer Alkohol, Äther od. dgl., bewirkt werden. Die Nuklearhydrierung kann dadurch erreicht werden, daß man das Ausgangsalkan in Kontakt mit Wasserstoff bei hoher Temperatur und hohem Druck in Anwesenheit eines Katalysators bringt. Als Katalysator kommen in Frage Nickel, Nickel-Diatomen-Erde, Raney-Nickel, Platin, Platin-Aluminium, Rhodium, Rhodium-Aluminium od. dgl. Die sich daraus ergebende Komponente kann gewünschtenfalls getrennt werden durch Destillation von den Dicyclohexylalkanen, Pentacyclohexylalkanen und cyclischen Komponenten, die nebenbei entstehen.

65

Die Menge der Komponente (I), die hinzugefügt wird, sollte im Bereich von 20–80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% bezogen auf die Komponente (II) liegen. Beide Komponenten ergeben dann 100 Gew.-%. Wenn die Komponente (I) kleiner als 20% ist, ist die Mischung zu viskos. Ist sie größer als 80%, ergibt sich ein

verstärkter Verdampfungsverlust und eine Reduzierung des Traktionskoeffizienten. Die Verwendung der Komponente (II) bei Reibkupplungen allein ist nicht sinnvoll, da dieses Material halbfest bei normalen Temperaturen ist.

Die Schmiermittel-Mischung gemäß der Erfindung kann 2,4-Dicyclohexyl-2-Methylpentan enthalten, dies aber in einer Menge, daß nicht die Traktionseigenschaften berührt werden. (Bei diesem Produkt handelt es sich um ein Nebenprodukt bei der Herstellung der Komponente (II)). Die Menge dieser Komponente sollte nicht mehr als 100 Teile, vorzugsweise kleiner als 50 Teile, bezogen auf 100 Teile (im Gewicht) der Komponente (II) sein. Die Komponente kann einer hergestellten Endmischung zugesetzt werden oder als Nebenprodukt in der Substanz verbleiben, ohne daß man sie von der Komponente (II) trennt. Zyklische Komponenten, die ebenfalls Nebenprodukte sind, können ebenfalls in der Komponente (II) enthalten sein; sie weisen Nuklearhydrogene wie zyklische Dimere, Trimere und Tetramere der α -Methylstyrole auf.

Verschiedene andere Additive können ebenfalls verwendet werden, z. B. Antioxidantien wie bedingte Phenoole, z. B. 2,6-Di-T-Butyl-P-Cresole, aromatische Amine, z. B. Phenyl- α -Naphthylamine, organische Metallkomponenten, z. B. Zink-Dialkyldithiophosphate, Schwefelverbindungen, z. B. Sulfide und Disulfide, Rostverhinderer wie Carboxyl-Säuren, sulfonische Säuren, phosphorische Säuresalze, Amine, Alkohole und Ester, Agentien, die bei hohen Drucken wirksam sind, wie z. B. organische Metallverbindungen, insbesondere organische Schwefelverbindungen, organische Halogenide, Zink-Dialkyldithiophosphate, Molybden-Dialkyldithiophosphate und Molybden-Dialkyldithiocarbamate und phosphorische Säure-Ester, Stoffe, die die Viskosität verbessern, wie Polymethacrylate und Polyisobutylene, Demulgatoren, wie Silicon-Ole u. dgl. Die Menge dieser Additive sollte nicht größer sein als 20%, insbesondere 10%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

Die erfindungsgemäße Mischung ist auch als Fett einsetzbar. In diesem Falle sind Viskositätszeuger einzusetzen, die vom Seifentyp sind, z. B. Lithium-, Natrium-, Kalziumseifen, komplexe Seifenerzeuger, wie Lithium-Komplex, Kalzium-Komplex- und Aluminium-Komplex-Seifen, Stoffe, die nicht vom Seifentyp sind, wie organische Siloxane, Terephthalate, Polyharnstoffe, organisch behandelte Tone und Silica-Aerogele u. dgl. Bezuglich der Menge der Viskositätszeuger besteht keine Einschränkung. Jedoch ist es zweckmäßig, wenn diese in dem Bereich 1 – 30%, vorzugsweise 3 – 20%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Verbindung, liegen.

Beispiele

Verschiedene Schmiermittel wurden erzeugt und bezüglich ihrer kinematischen Viskosität, ihres Verdampfungsverlustes und ihres Traktionskoeffizienten überprüft. Die Untersuchungen wurden gemäß den folgenden Bedingungen gemacht, wobei die Ergebnisse in den Tabelle 1 bis 4 eingetragen sind.

2,4-Dicyclohexyl-2-Methylpentan wurde als Kontrollstoff genommen, eine Verbindung, die im Zusammenhang mit Reibkupplungen bekannt ist.

Komponente (I)

Squalan:

Öl, hauptsächlich bestehend aus 2,6,10,15, 19,23-Hexamethyltetracosan. Dieses ergibt sich durch Hydrierung von Squalen, das aus Haifischleberöl gewonnen wird. Die kinematische Viskosität beträgt 18,9 mm²/s bei 40°C, der Gießpunkt ist kleiner als –65°C, der Entzündungspunkt liegt bei 230°C, das durchschnittliche Molekulargewicht ist 423.

Polybuten 1:

Isobutylen-1-Buten-Copolymer, entstanden durch Oligomerisierung einer Butan-Buten-Fraktion, welche beim Cracken von Naphtha entsteht. Viskosität: 2,7 mm²/s bei 40°C, Gießpunkt: unter –70°C, Entzündungspunkt: 87°C, Molekulargewicht 220.

Polybuten 2:

Isobutylen-1-Buten-Copolymer, erhältlich ähnlich wie Polybuten 1. Viskosität: 7,5 mm²/s bei 40°C, Gießpunkt: –67,5°C, Entzündungspunkt: 115°C, Molekulargewicht 280.

1-Decen-Oligomeres:

Verzweigtketiges Kohlenwasserstoff, erhältlich aus einer Oligomerisation von 1-Decen. Viskosität: 17,5 mm²/s bei 40°C, Gießpunkt: kleiner als –73°C, Entzündungspunkt: 216°C, Molekulargewicht 353.

Diester:

Diisooctylsebacat, Viskosität: 11,5 mm²/s bei 40°C, Gießpunkt: unter –60°C, Entzündungspunkt: 222°C.

Polyol-Ester 1:

Trimethylolpropan-Tricaprylat, Viskosität: 28,2 mm²/s bei 40°C, Gießpunkt: –50°C, Entzündungspunkt: 209°C.

Polyol-Ester 2:

Tetraester des Pentaerythritol und einer geradkettigen C₆–C₁₀-Fettsäure, Viskosität: 33,5 mm²/s bei 40°C, Gießpunkt: –48°C, Entzündungspunkt: 257°C.

Naphthenisches Mineralöl:

Öl, erhalten durch Reinigung einer Ölfraktion, die von naphthenischen rohen ölreduzierten Rückständen erhalten wurde.

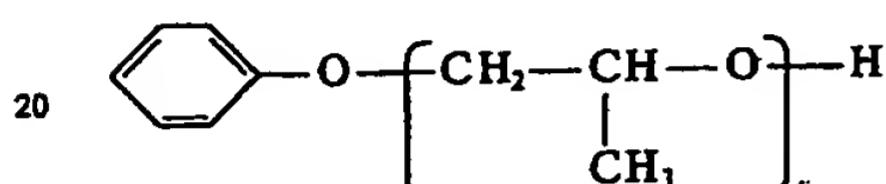
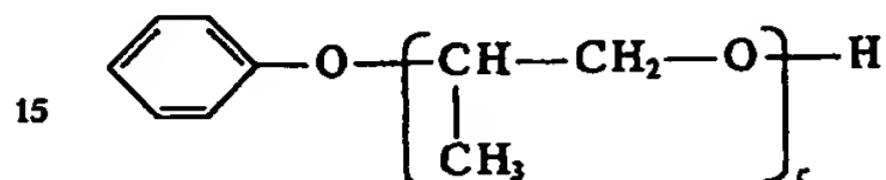
ten wurde, durch eine Raffinierung mittels Furfural-Lösungsmittels und zeolit-katalytischer Entwachsung und anschließender Hydrierung; Viskosität: 5,2 mm²/s bei 40°C, Gießpunkt: -60°C, Entzündungspunkt: 120°C.

Paraffinisches Mineralöl:

5 Öl, erhalten durch Reinigung einer Ölfraktion, die erhalten wurde aus paraffinischem rohem Ölreduzierten Rückstand, und zwar in einer Art und Weise ähnlich der Herstellung des naphthenischen Mineralöls; Viskosität: 28,6 mm²/s bei 40°C, Gießpunkt: -30°C, Entzündungspunkt: 210°C.

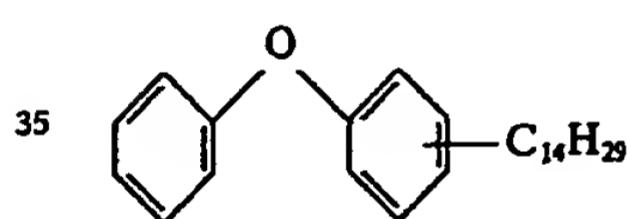
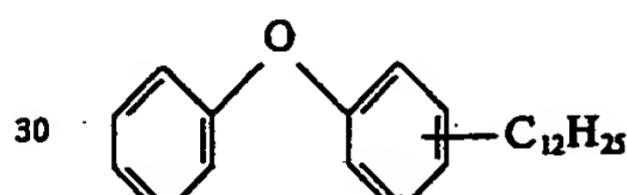
Polyglycol:

10 Mischung aus zwei Materialien der folgenden Formel, Viskosität: 32,8 mm²/s bei 40°C, Gießpunkt: -56°C, Entzündungspunkt: 202°C, Molekulargewicht 700.



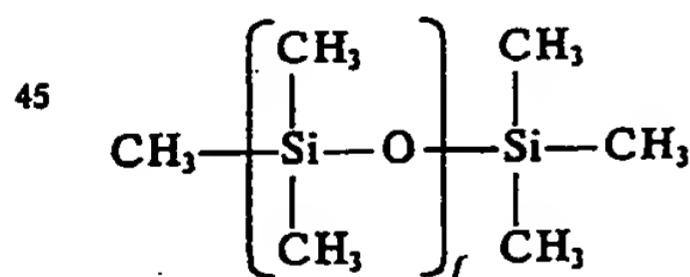
Polyphenyl-Äther:

25 Mischung aus zwei Materialien der folgenden Formel, Viskosität: 16,1 mm²/s bei 40°C, Gießpunkt: -55°C, Entzündungspunkt: 220°C, Molekulargewicht 350.



Polysiloxan:

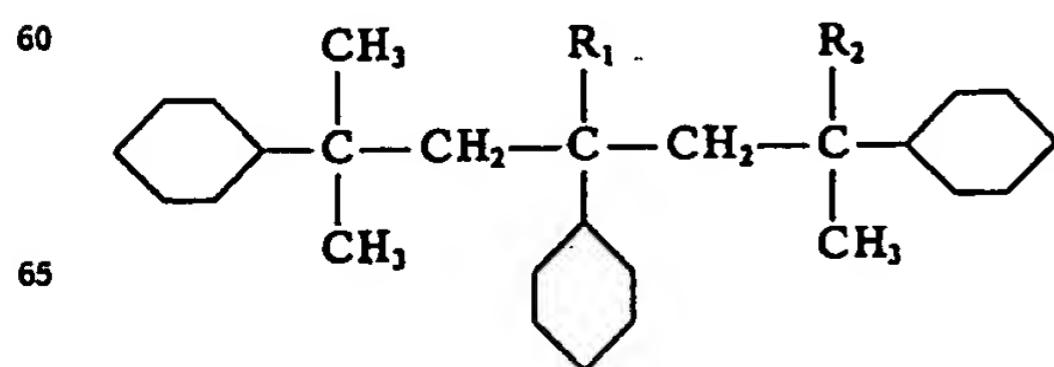
40 Dimethylsilicon der folgenden Formel, Viskosität: 16,3 mm²/s bei 40°C, Gießpunkt: unter -60°C, Entzündungspunkt: 240°C, Molekulargewicht 1300.



50 Komponente (II)

Polycyclohexylalkan:

55 Komponente, abgeleitet durch aktive tonkatalytische Polymerisation von α -Methylstyrol und anschließende nickelkatalytische Nuklearhydrierung des resultierenden Polymers, gefolgt von einer Vakuumdestillation, wobei man ein Material der folgenden Formel erhält, und zwar in einer Ausbeute von 95 Gew.-% und mehr, Siedepunkt: 415-430°C (bezogen auf Atmosphärendruck), Erscheinungsform: halbfest bei normaler Temperatur (20°C)



$R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{H}$ oder $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{CH}_3$

Viskosität bei hoher Temperatur

Die kinematische Viskosität wurde bei 100°C gemäß JIS K-2283 gemessen.

5

Verdampfungsverlust

Es folgte JIS K-2540. Die Gewichtsreduzierung wurde in Gewichtsprozent festgestellt nach einer Erhitzung von 100 Stunden.

10

Traktionskoeffizient

Ein Rollreibungstester vom Typ eines Viertelzyinders wurde verwendet bei einer Umdrehung von 1500 rpm (U/m), einer Last von 92,5 kg/mm² und einem Gleitverhältnis von 2%.

15

Wie sich aus den Tabellen 1 bis 4 ergibt, sind die Verbindungen gemäß der Erfindung in bezug auf alle getesteten Charakteristika außerordentlich zufriedenstellend. Die Kontrollversuche, bei denen die Komponente (I) allein verwendet wurde, ergaben insofern nicht zufriedenstellende Ergebnisse, als die Viskosität nicht stabil war. 2,4-Dicyclohexyl-2-Methylpentan hatte einen großen Verdampfungsverlust bei hohen Temperaturen.

20

Tabelle 1

	Mischung		Testergebnisse			25
	Komponente (I) (Gew.-%)	Komponente (II) (Gew.-%)	kinematische Viskosität (mm ² /s, 100°C)	Ver- dampfungs- verlust (Gew.-%)	Traktions- koeffizient	
Beispiel 1	Squalan (50)	Polycyclo- hexylalkan (50)	10,0	0,5	0,090	30
Beispiel 2	Polybuten 1 (30)	Polycyclo- hexylalkan (70)	7,0	23,2	0,092	35
Beispiel 3	Polybuten 2 (40)	Polycyclo- hexylalkan (60)	7,7	28,1	0,085	40
Beispiel 4	1-Decen-Oligomer (50)	Polycyclo- hexylalkan (50)	9,5	0,7	0,078	45
Vergleichs- beispiel 1	Squalan (100)	–	4,1	0,6	0,060	45
Vergleichs- beispiel 2	Polybuten 1 (100)	–	1,1	96,5	0,072	50
Vergleichs- beispiel 3	Polybuten 2 (100)	–	2,0	87,8	0,040	50
Vergleichs- beispiel 4	1-Decen-Oligomer (100)	–	3,8	0,8	0,038	55
Vergleichs- beispiel 5	2,4-Dicyclohexyl-2-Methylpentan (100)		3,9	13,5	0,087	55

60

65

Tabelle 2

	Mischung Komponente (I) (Gew.-%)	Komponente (II) (Gew.-%)	Testergebnisse		
			kinematische Viskosität (mm ² /s, 100°C)	Ver- dampfungs- verlust (Gew.-%)	Traktions- koeffizient
Beispiel 5	Diester (40)	Polycyclo- hexylalkan (60)	10,7	0,6	0,087
Beispiel 6	Polyol-Ester 1 (50)	Polycyclo- hexylalkan (50)	10,0	0,4	0,080
Beispiel 7	Polyol-Ester 2 (50)	Polycyclo- hexylalkan (50)	12,8	0,2	0,080
Vergleichs- beispiel 6	Diester (100)	—	3,2	0,9	0,045
Vergleichs- beispiel 7	Polyol-Ester 1 (100)	—	4,1	0,5	0,043
Vergleichs- beispiel 8	Polyol-Ester 2 (100)	—	5,9	0,3	0,042
Vergleichs- beispiel 9	2,4-Dicyclohexyl-2-Methylpentan (100)		3,9	13,5	0,087

Tabelle 3

	Mischung Komponente (I) (Gew.-%)	Komponente (II) (Gew.-%)	Testergebnisse		
			kinematische Viskosität (mm ² /s, 100°C)	Ver- dampfungs- verlust (Gew.-%)	Traktions- koeffizient
Beispiel 8	naphthenisches Mineral-Öl (70)	Polycyclo- hexylalkan (30)	9,6	20,3	0,093
Beispiel 9	paraffinisches Mineral-Öl (50)	Polycyclo- hexylalkan (50)	11,2	0,5	0,085
Vergleichs- beispiel 10	naphthenisches Mineral-Öl (100)	—	1,7	88,0	0,051
Vergleichs- beispiel 11	paraffinisches Mineral-Öl (100)	—	4,8	0,6	0,045
Vergleichs- beispiel 12	2,4-Dicyclohexyl-2-Methylpentan (100)		3,9	13,5	0,087

Tabelle 4

	Mischung		Testergebnisse			5
	Komponente (I) (Gew.-%)	Komponente (II) (Gew.-%)	kinematische Viskosität (mm ² /s, 100°C)	Ver- dampfungs- verlust (Gew.-%)	Traktions- koeffizient	
Beispiel 10	Polyglycol (60)	Polycyclo- hexylalkan (40)	12,1	1,0	0,076	10
Beispiel 11	Polyphenyl-Äther (40)	Polycyclo- hexylalkan (60)	11,1	0,3	0,088	15
Beispiel 12	Polysiloxan (60)	Polycyclo- hexylalkan (40)	11,7	0,2	0,085	20
Vergleichs- beispiel 13	Polyglycol (100)	—	6,9	2,0	0,043	
Vergleichs- beispiel 14	Polyphenyl-Äther (100)	—	3,4	0,5	0,050	25
Vergleichs- beispiel 15	Polysiloxan (100)	—	6,6	0,3	0,058	
Vergleichs- beispiel 16	2,4-Dicyclohexyl-2-Methylpentan (100)		3,9	13,5	0,087	30

Patentansprüche

1. Schmiermittel für Reibkupplungen od. dgl., bestehend aus:

35

(I) 20–80 Gew.-% wenigstens eines der folgenden Komponenten:

(a) Squalan- und/oder Polyolefinöl, wobei das Polyolefinöl durch Homopolymerisation oder Kopolymerisation von Olefinen mit 3–12 Kohlenstoffatomen entstanden ist, die ein Durchschnittsmolekulargewicht von 100–500 haben;

(b) Diester- und/oder Polyol-Ester-Öl;

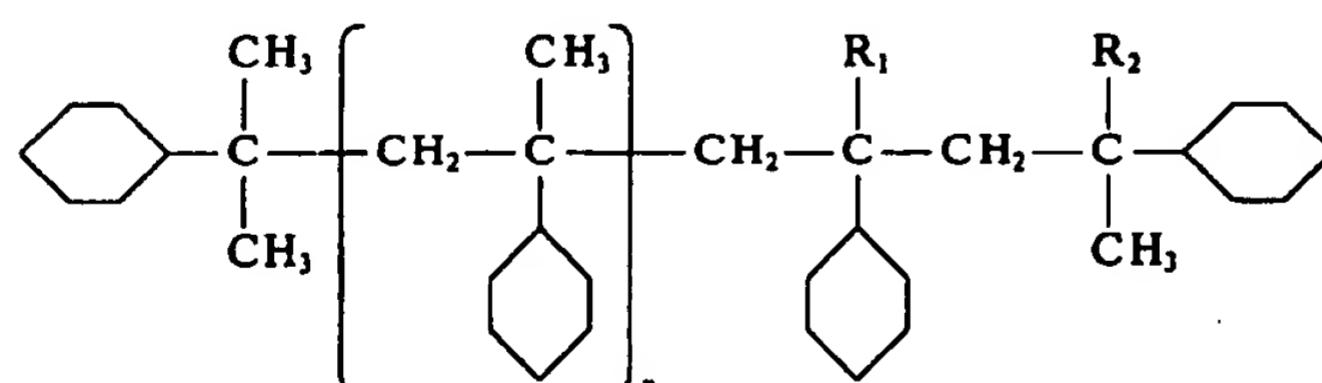
(c) Mineralöl; und

(d) Polyglycol-, Polyphenyl-Äther- und/oder Polysiloxan-Öl, wobei jede der Komponenten (a) bis (d) eine kinematische Viskosität im Bereich von 2–40 mm²/s bei 40°C hat; und

40

(II) 80–20 Gew.-% Polycyclohexylalkan der Formel

45



50

wobei R₁ und R₂ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe sind, R₁ Wasserstoff ist, wenn R₂ Methyl ist und umgekehrt und n 0 oder 1 ist.

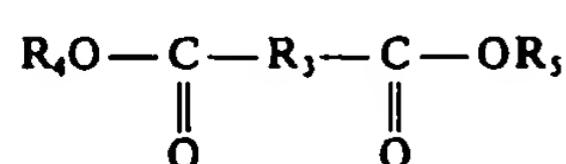
55

2. Schmiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Squalanol hauptsächlich aus 2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosan besteht.

60

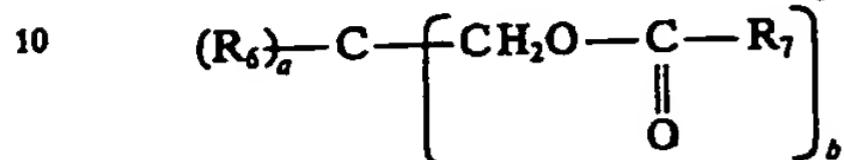
3. Schmiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefin-Öl zu der Gruppe: Polypropylen, Polybuten, Polyisobutylen, Polyhexen, Polyocten, Polydecen, Polydodecen und Copolymeren derselben gehört.

4. Schmiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Diester-Öl von der Art

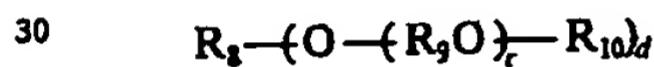


65

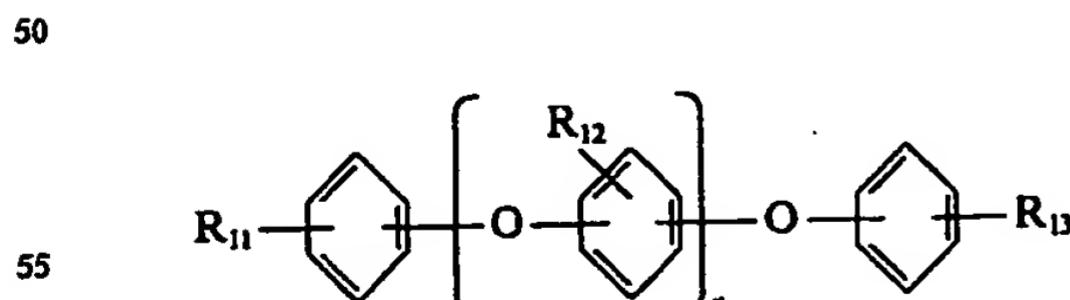
ist, wobei R₃ eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 4—12 Kohlenstoffatomen ist, R₄ und R₅ eine Alkylgruppe mit 6—16 Kohlenstoffatomen sind und R₄ und R₅ gleich oder verschieden sind.
 5. Schmiermittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Diester-Öl zu der Gruppe: Di-2-Äthylhexyladipat, Di-2-Äthylhexylazelat, Di-2-Äthylhexyldodecanoat, Diisooctyladipat, Diisooctylidodecanoat, Diisodecyladeipat, Diisodecylazelat, Diisodecylsebacat, Diisodecylidodecanoat, Ditri-decyladipat, Ditridecylazelat, Ditridecylsebacat, Ditridecylidodecanoat und Kombinationen davon gehört.
 6. Schmiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol-Ester-Öl von der Art



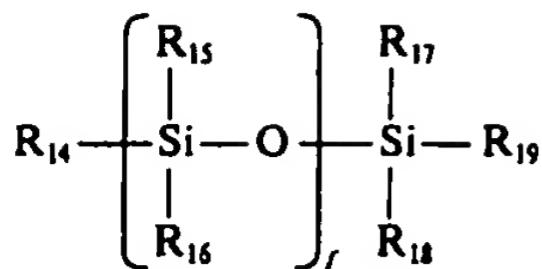
15 ist, wobei R₆ eine Alkylgruppe mit 1—4 Kohlenstoffatomen ist, R₇ eine Alkylgruppe mit 2—17 Kohlenstoffatomen ist, für $a \leq a \leq 2$ gilt, und $b \leq b \leq 4$ ist und $a + b$ gleich 4 ist.
 7. Schmiermittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol-Ester-Öl entstand durch Veresterung von Polyol mit einer aliphatischen Monocarboxylsäure mit 3—13 Kohlenstoffatomen, wobei das Polyol zur Gruppe: Neopentylglycol, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Pentaerythritol und Kombination davon gehört, und die Monocarboxylsäure zur Gruppe: Butansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Uralysäure, eine synthetische gerade Fettsäure mit 7 oder 9 Kohlenstoffatomen, eine verzweigtkettsäure, eine synthetische gerade Fettsäure vom Neopentyl-Typ, eine synthetische verzweigtkettsäure und Kombinationen davon gehört.
 20 8. Schmiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mineralöl zur Gruppe: Öl, erhalten durch Raffinieren und Entwachsen von naphthenischem Rohöl, Öl, entstanden durch Raffinieren und katalytischem Entwachsen von paraffinischem Rohöl und Kombinationen davon gehört.
 25 9. Schmiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyglycol-Öl von der Art



35 ist, wobei R₈ und R₁₀ jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe oder eine Acylgruppe sind, R₈ und R₁₀ gleich oder verschieden sind, R₉ eine Alkylgruppe ist, d 1—6 ist und für c gilt: $c \times d > 2$.
 10. Schmiermittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenwasserstoffgruppe zur Gruppe: Alkylgruppe mit 1—15 Kohlenstoffatomen, Kohlenwasserstoff-Teil, erhalten aus einem dihydrischen bis hexahydrienen Alkohol und einer Alkylphenylgruppe mit einer Phenylgruppe und einer Alkylgruppe mit 1—16 Kohlenstoffatomen gehört, die Acylgruppe von einer gesättigten oder ungesättigten Monocarboxylsäure mit 2—20 Kohlenstoffatomen abgeleitet ist, die Alkylengruppe aus der Gruppe: Äthylen- und Propylengruppen stammt und die Polyoxyalkylengruppe aus der Gruppe: Polyoxyäthylen, Polyoxypropyle und Kombinationen davon stammt.
 40 11. Schmiermittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylgruppe aus der Gruppe: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl- und Pentadecylgruppen stammt, wobei der dihydriene bis hexahydriene Alkohol aus der Gruppe: Glycol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythritol und Sorbitol stammt, die Alkylphenylgruppe aus der Gruppe: Toly, Äthylphenyl, Propylphenyl, Butylphenyl, Pentyphenyl, Hexylphenyl, Heptylphenyl, Octylphenyl, Nonylphenyl, Decylphenyl, Dodecylphenyl, Pentadecylphenyl und Hexadecylphenyl stammt, und die Carboxylsäure aus der Gruppe: Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure, Laurylsäure, Laurinsäure, Stearinsäure und Oleinsäure stammt.
 45 12. Schmiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyphenyl-Äther-Öl von der Art



55 ist, wobei R₁₁, R₁₂ und R₁₃ jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1—20 Kohlenstoffatomen sind, drei dieser R gleich oder verschieden sind und e: 0—3 ist.
 13. Schmiermittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylgruppe aus der Gruppe: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl- und Hexadecylgruppen stammt.
 60 14. Schmiermittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyphenyl-Äther-Öl eine Phenylgruppe hat, die in der Metaposition mit dem Äther-Glied verbunden ist.
 65 15. Schmiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxan-Öl von der Art



5

ist, wobei R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} und R_{19} jeweils eine Alkylgruppe mit 1–6 Kohlenstoffatomen oder eine Phenyl- oder eine Alkylphenylgruppe mit 6–9 Kohlenstoffatomen sind und sechs der R gleich oder verschieden sind und f4–40 ist.

10

16. Schmiermittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylgruppe aus der Gruppe: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl- und Hexylgruppen, die Phenylgruppe aus der Gruppe: Phenyl-, Tollyl- und Xylylgruppen und die Alkylphenylgruppe aus der Gruppe: Äthylphenyl- und Propylphenylgruppen stammt.

15

17. Schmiermittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxan-Öl eine Methylgruppe hat, die mit jedem Substituenten R_{14} – R_{19} verbunden ist.

18. Schmiermittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxan-Öl Methyl- und Phenylgruppen hat, die mit den Substituenten R_{14} – R_{19} verbunden sind.

19. Schmiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß jede Komponente (a)–(d) einen Gießpunkt hat, der kleiner als -30°C ist.

20

20. Fett, bestehend aus einem Schmiermittel gemäß Anspruch 1 und einem Viskositätserzeuger.

25

30

35

40

45

50

55

60

65